

DOCKET NO.: 217838US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hermann PUETTER et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/07026

INTERNATIONAL FILING DATE: July 21, 2000

FOR: PREPARATION OF ALPHA-OXIDIZED CARBONYL COMPOUNDS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

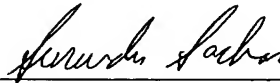
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 37 108.3	06 August 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/07026. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

SOUS NAO I-6

187 100' 100' 100'

10/030173

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 SEP 2000

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Ep 00/07026

Aktenzeichen:

199 37 108.3

Anmeldetag:

06. August 1999

E J U

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von in
 α -Stellung oxidierten Carbonylver-
bindungen

IPC:

C 25 B, C 07 B, C 07 C

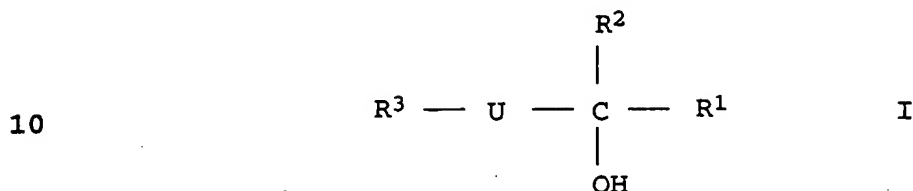
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 06. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung der allgemeinen Formel I



- 15 in der R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₂- bis C₂₀-Alkynyl, C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₄- bis C₂₀-Cycloalkyl-alkyl, C₁- bis C₂₀-Hydroxyalkyl, gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis
- 20 C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C₇- bis C₂₀-Arylalkyl, oder R¹ und R² oder R³ gemeinsam eine gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte C₂- bis C₉-Alkandiyleinheit, in der 1 oder 2 Methylgruppen auch durch eine
- 25 Einheit (CH=CH) ersetzt sein können, bedeutet und R³ zusätzlich eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel II

- 30 $\text{R}^4\text{-OH}$ II
- ableiten, in der R⁴ für C₁- bis C₆-Alkyl steht, bedeutet und U eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel II ableiten
- 35 oder einer Verbindung der allgemeinen Formel III

- $\text{R}^3\text{-V-W-R}^1$ III
- 40 in der R¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und R³ ausschließlich gegebenenfalls C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl ist
- 45

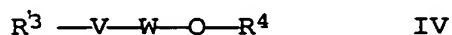
lwa

V eine Carbonylgruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie U in Formel I hat und

W die gleiche Bedeutung wie V hat, mit der Maßgabe, daß eine der Gruppen V oder W eine Carbonylgruppe und die andere Gruppe eine acetalisierte Carbonylgruppe bedeutet

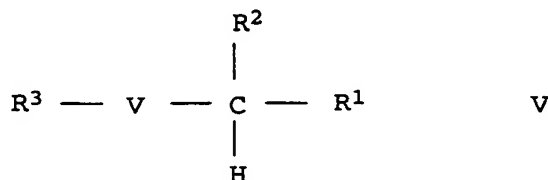
oder

einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



in der R^4 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, V und W die gleiche Bedeutung wie in Formel II haben und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel III hat,

indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel V



in der V, R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel I bzw. III haben, mit der Maßgabe, daß

- für den Fall, daß eine Verbindung der Formel III gewünscht wird, nur eine solche Verbindung Va eingesetzt wird, in der

R^1 ausschließlich Wasserstoff bedeutet und

R^3 ausschließlich gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiertes Aryl und

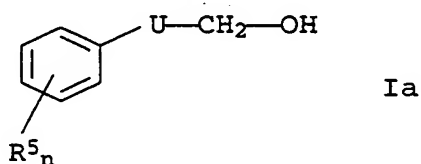
- für den Fall, daß eine Verbindung der Formel IV gewünscht wird, nur eine solche Verbindung Vb eingesetzt wird, in der

R^1 und R^2 ausschließlich Wasserstoff bedeuten,

R³ ausschließlich gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiertes Aryl

mit einem Alkohol der allgemeinen Formel II in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und katalytischen Mengen eines Metallsalzes (S), abgeleitet von einem Metall der 1., 2., 6. oder 8. Nebengruppe oder von Blei, Zinn oder Rhenium, elektrochemisch umgesetzt.

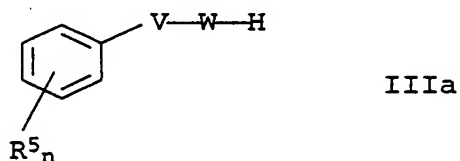
2. Verfahren nach Anspruch 1, zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel Ia



in der U die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat,

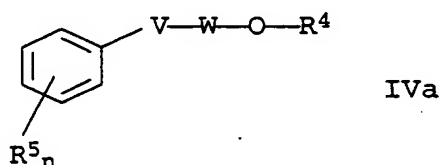
n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und

R⁵ C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxy-carbonyl oder Cyano bedeutet



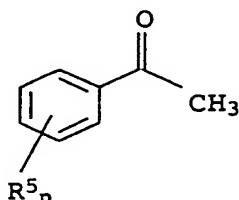
oder der allgemeinen Formel IIIa

in der n, V, W und R⁵ die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia bzw. III haben



oder der allgemeinen Formel IVa

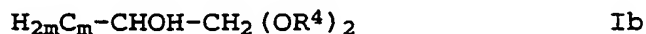
in der n, V, W, R⁴ und R⁵ die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia bzw. IIIa haben, indem man als Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel V eine solche der allgemeinen Formel Va



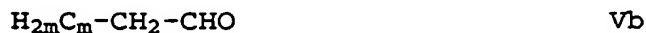
einsetzt, in der n und R⁵ die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia haben.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel Ia um 2-Phenyl-2.2-dimethoxyethanol, der allgemeinen Formel IIIa um 2-Phenyl-2.2-dimethoxyacetaldehyd und 2-Phenylglyoxaldimethylacetal, der der allgemeinen Formel IVa um Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und der der allgemeinen Formel Va um Acetophenon handelt.

4. Verfahren nach dem Anspruch 1, wobei es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel I um eine der allgemeinen Formel Ib



in der m eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet und R⁴ die gleiche Bedeutung wie bei Formel II hat und es sich bei der Verbindung der allgemeinen Formel V um eine der allgemeinen Formel Ib



handelt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei es sich bei der Verbindung der Formel I um 2,2,3,3-Tetramethoxypropanol handelt und als Ausgangsverbindung Methylglyoxaldimethylacetal eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei sich die Anionen des Metallsalzes (S) von Mineralsäuren ableiten.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei es sich bei den Anionen des Metallsalzes (S) um Phosphat, Sulfat, Nitrat, Perchlorat oder Halogenid handelt.
- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei es sich bei den Kationen des Metallsalzes (S) um Eisen, Nickel, Platin, Palladium, Cobalt, Zink, Silber oder Kupfer handelt.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, bei dem in der Elektrolyseflüssigkeit 1 bis 1000 Gew.-ppm Metallionen des Metallsalzes (S), bezogen auf die Gesamtmenge der Elektrolyseflüssigkeit, vorliegen.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Elektrolyseflüssigkeit einen halogenhaltigen Hilfselektrolyten enthält.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei die Elektrolyseflüssigkeit im wesentlichen besteht aus
- 20 - einer Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel V
- einem Alkohol der allgemeinen Formel II
- einem halogenhaltigen Hilfselektrolyten
- 25 - katalytischen Mengen des Metallsalzes (S)
- gegebenenfalls den gewünschten Produkten der allgemeinen Formeln I, III und IV
- 30 - gegebenenfalls sonstigen Nebenprodukten der Elektrolyse die von den Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III, IV und V abgeleitet sind und
- 35 - gegebenenfalls sonstigen üblichen Cosolventien.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei
- 40 - der Anteil der Ausgangsverbindungen und Produkte der allgemeinen Formeln I, III, IV und V sowie der sonstigen Nebenprodukte der Elektrolyse aus den vorgenannten Verbindungen 1 bis 70 Gew.-%,
- der Anteil des Alkohols der allgemeinen Formel II 14,9
- 45 bis 94,9 Gew.-%,

- der Anteil an Hilfselektrolyt 0,1 bis 5 Gew.-% und
- der Anteil an gegebenenfalls vorhandenem Cosolvens 0 bis 70 Gew.-%

5

bezogen auf die Elektrolyseflüssigkeit, beträgt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man die Elektrolyse in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchführt.

10

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei man als Anoden solche aus Edelmetallen, Edelmetalloxiden, Graphit oder Kohlematerialien und als Kathoden solche aus Eisen, Stahl, Nickel, Zink, Edelmetallen, Graphit oder Kohlematerialien einsetzt.

15

20

25

30

35

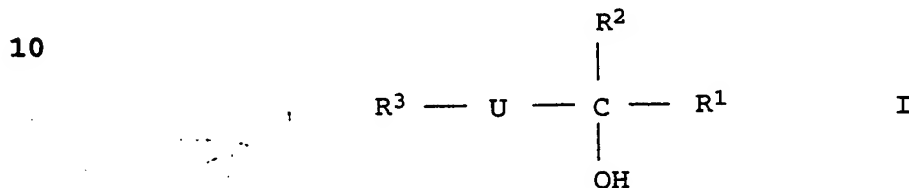
40

45

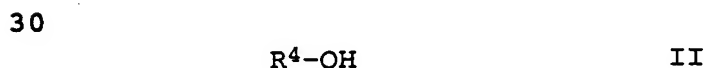
Verfahren zur Herstellung von in α -Stellung oxidierten Carbonylverbindungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung der allgemeinen Formel I

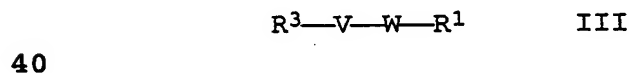


- 15 in der R^1 , R^2 , R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - bis C_{20} -Alkynyl, C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C_7 - bis C_{20} -Arylalkyl, oder R^1 und R^2 oder R^3 gemeinsam eine gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach
- 20 substituierte C_2 - bis C_9 -Alkandiyleinheit, in der 1 oder 2 Methylgruppen auch durch eine Einheit ($\text{CH}=\text{CH}$) ersetzt sein können, bedeutet und R^3 zusätzlich eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel II



ableiten, in der R^4 für C_1 - bis C_6 -Alkyl steht, bedeutet und

- 35 U eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel II ableiten oder einer Verbindung der allgemeinen Formel III



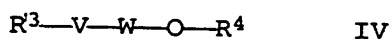
- in der R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und R^3 ausschließlich gegebenenfalls C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl ist
- 45

V eine Carbonylgruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie U in Formel I hat und

W die gleiche Bedeutung wie V hat, mit der Maßgabe, daß eine der Gruppen V oder W eine Carbonylgruppe und die andere Gruppe eine acetalisierte Carbonylgruppe bedeutet

oder

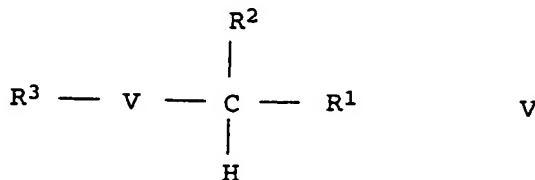
10 einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



in der R^4 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, V und W die gleiche Bedeutung wie in Formel II haben und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel III hat,

indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel V

20



25

in der V, R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel I bzw. III haben, mit der Maßgabe, daß

30 - für den Fall, daß eine Verbindung der Formel III gewünscht wird, nur eine solche Verbindung Va eingesetzt wird, in der

R^1 ausschließlich Wasserstoff bedeutet und

35 R^3 ausschließlich gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl und

40

- für den Fall, daß Verbindungen der Formel IV gewünscht werden, nur eine solche Verbindung Vb eingesetzt wird, in der

R^1 und R^2 ausschließlich Wasserstoff bedeuten,

45

- 5 R³ ausschließlich gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl

mit einem Alkohol der allgemeinen Formel II in Gegenwart eines Hilfselektrolyten und katalytischen Mengen eines Metallsalzes (S), abgeleitet von einem Metall der 1., 2., 6. oder 8. Nebengruppe oder von Blei, Zinn oder Rhenium, elektrochemisch umgesetzt.

Aus der EP-A-460 451 ist ein Verfahren zur Herstellung von α -Hydroxymethylketalen durch elektrochemische Oxidation von Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Alkoholen und Halogenverbindungen als Hilfselektrolyten bekannt. Die Nacharbeitung der Beispiele zeigt, daß unter den beschriebenen Verfahrensbedingungen auch höher oxydierte Carbonylverbindungen gebildet werden, wenn die Carbonylgruppe in α -Stellung zu einem aromatischen Rest steht. So kann zum Beispiel eine Methylengruppe in α -Position zur Carbonylgruppe bis zur Carbonylfunktion oxydiert werden und zusätzlich kann die ursprünglich vorhandene Carbonylbindung in Aldehyd oder Ketofunktion bis zur Carboxylgruppe oxydiert werden. Es entstehen also nicht nur α -Hydroxyketale sondern auch α -Ketaldehyde, α -Ketoacetale, α -Ketalcarbonsäureester und α -Ketoorthoester. Dieses Verfahren vermag jedoch noch nicht vollständig zu befriedigen, da die Gesamtausbeute der genannten Wertprodukte relativ gering ist und zusätzlich große Mengen an sonstigen weitgehend unbrauchbaren Produkten gebildet werden.

Die nicht vorveröffentlichte Deutsche Patentanmeldung 19904929 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2,3,3-Tetramethoxypropanol durch elektrochemische Oxydation von Methylglyoxaldimethylacetal unter Verwendung einer Mischung enthaltend Methanol, Wasser und einen Hilfselektrolyten als Elektrolysemedium und einer Kathode aus Eisen, Stahl, Platin oder Zink.

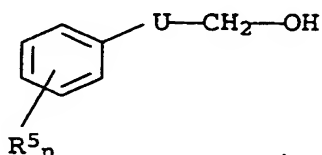
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, ein elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, mit dem man aus Carbonylverbindungen in Keto- oder Aldehydfunktion in hohen Ausbeuten α -Hydroxyketale, α -Ketalaldehyde, α -Ketoacetale, α -Ketalcarbonsäureester und α -Ketoorthoester herstellen kann. Demgemäß wurde das vorstehend definierte Verfahren erfunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I III oder IV, in der sich der Rest R^4 in der acetalysierten Carbonylgruppe von Methanol oder Ethanol ableitet.

5

Unter den Verbindungen der Formel I sind solche der Formel Ia

10



Ia

in der U die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat,

15

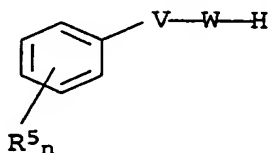
n 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und

R^5 C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl oder Cyano bedeutet, bevorzugt.

20

Gleichfalls bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIIa

25

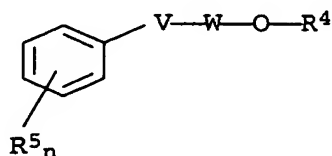


IIIa

30

in der n, V, W und R^5 die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia bzw. III haben

35



IVa

40

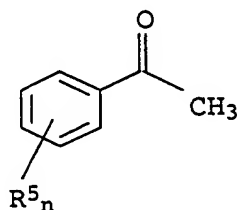
oder der allgemeinen Formel IVa

in der n, V, W, R^4 und R^5 die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia bzw. IIIa haben.

45

Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man als Ausgangs-
verbindung der allgemeinen Formel V eine solche der allgemeinen
Formel Va

5



Va

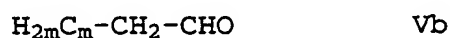
10

einsetzt, in der n und R^5 die gleiche Bedeutung wie in Formel Ia
haben.

- 15 Weiterhin eignet sich das Verfahren besonders zur Herstellung von
Verbindungen der allgemeinen Formel Ib



- 20 in der m eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet und R^4 die gleiche Bedeu-
tung wie bei Formel II hat und zu deren Herstellung man eine Ver-
bindung der allgemeinen Formel Vb



25

einsetzt.

Ganz besonders eignet sich das Verfahren zur Herstellung von

- 30 - 2-Phenyl-2,2-dimethoxyethanol, 2-Phenyl-2,2-dimethoxyacetal-
dehyd und 2-Phenyl-glyoxal dimethylacetal aus Methanol und
Acetophenon
- α -Hydroxyocetanal dimethylacetal aus Octanal und
- 35 - 2,2,3,3-Tetramethoxypropanol aus Methylglyoxal dimethylacetal.

Als Hilfselektrolyt, der in der Elektrolyselösung enthalten ist,
handelt es sich im Allgemeinen um einen halogenhaltigen Hilfs-

- 40 elektrolyten wie elementares Halogen, Alkylhalogenide oder Halo-
genwasserstoffe. Bevorzugt können auch halogenhaltige Salze ins-
besondere Jodide oder Bromide eingesetzt werden. Beispiele sind
Ammoniumhalogenide wie Ammoniumbromid, Ammoniumjodid oder Tetra-
butylammoniumjodid. Besonders bevorzugte Metallhalogenide sind
- 45 weiterhin Alkalihalogenide wie Natriumbromid, Natriumjodid, Kali-
umjodid oder Kaliumbromid.

Bei den Metallsalzen (S) handelt es sich bevorzugt um solche, die sich von Mineralsäuren ableiten. Bei den Anionen des Metallsalzes handelt es sich also beispielsweise um Phosphat, Sulfat, Nitrat, Perchlorat oder Halogenid.

5

Bei den Kationen des Metallsalzes (S) handelt es sich bevorzugt um Eisen-, Nickel-, Platin-, Palladium-, Cobalt-, Zink-, Silber- oder Kupferionen. Das Metallsalz (S) wird der Elektrolyselösung im Allgemeinen in solchen Mengen zugesetzt, daß dessen Metall-
10 ionen darin in Mengen von 1 bis 1000, bevorzugt 5 bis 500, bevorzugt 5 bis 300 Gew.ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der Elektrolyseflüssigkeit enthalten sind.

Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyseflüssigkeit übliche Co-
15 solvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen inerten Lösungsmittel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielhaft genannt seien Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat. Neben den genannten Cosolvenzien kann der Elektrolyseflüssigkeit auch Wasser zugesetzt werden, wobei der
20 Wassergehalt allerdings 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elektrolyseflüssigkeit, nicht überschreiten sollte.

Im allgemeinen ist die Elektrolyseflüssigkeit wie folgt zusammengesetzt:

25

- einer Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel V
- einem Alkohol der allgemeinen Formel II
- 30 - einem halogenhaltigen Hilfselektrolyten
- katalytischen Mengen des Metallsalzes (S)
- gegebenenfalls den gewünschten Produkten der allgemeinen Formeln I, III und IV
35
- gegebenenfalls sonstigen Nebenprodukten der Elektrolyse die von den Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III, IV und V abgeleitet sind
- 40 - gegebenenfalls sonstigen üblichen Cosolventien

Das Verhältnis der Produkte der allgemeinen Formeln I und V sowie der sonstigen Nebenprodukte zu den Ausgangsverbindungen in der
45 Elektrolyseflüssigkeit und das Verhältnis der einzelnen Produkte

mit unterschiedlichem Oxidationsgrad zueinander ist naturgemäß abhängig vom Reaktionsfortschritt.

Das Verhältnis der Produkte der allgemeinen Formeln I, III, IV 5 und V sowie der sonstigen Nebenprodukte zu den Ausgangsverbindungen in der Elektrolyseflüssigkeit und das Verhältnis der einzelnen Produkte mit unterschiedlichem Oxidationsgrad zueinander ist naturgemäß abhängig vom Reaktionsfortschritt.

- 10 Im allgemeinen beträgt die zur Umsetzung aufgewendete Ladungsmenge 1 bis 7 F pro Mol Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel V. Bevorzugt werden 3,5 bis 4 F eingesetzt, wenn Mischungen gewünscht werden, die als Hauptkomponenten Verbindungen der Formel I und III enthalten sollen und 4,5 bis 5,5 F, wenn Mischungen gewünscht werden, die als Hauptkomponenten Verbindungen der Formel I und IV enthalten sollen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man mit 20 ungeteilten Durchflusszellen.

Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 0,5 bis 25 A/dm². Die Temperaturen betragen üblicherweise -20 bis 60°C, bevorzugt 0 bis 60°C. Im allgemeinen 25 wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um eine Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

30 Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs RuO_xTiO_x. Bevorzugt sind Graphit oder Kohleelektroden.

35 Als Kathodenmaterialien kommen in der Regel Eisen, Stahl, Nickel oder Edelmetalle wie Platin sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Elektrolyseflüssigkeit nach 40 allgemeinen Trennmethoden aufgearbeitet. Hierzu wird die Elektrolyseflüssigkeit im allgemeinen zunächst destilliert und die einzelnen Verbindungen werden in Form von unterschiedlichen Fraktionen getrennt gewonnen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Kristallisation oder chromatographisch erfolgen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einer ungeteilten Zelle mit 11 bipolaren Elektroden (10 Spalte, Spaltabstand 1,5 mm) durchgeführt.

5

Stromdichte: 3,4 A/dm²

Durchfluß: 400 l/h

10 Beispiel 1:

Ansatz:

450 g Acetophenon

30 g Kaliumiodid

2460 g Methanol

Fe(III): 5 ppm

15

Kathode:

Stahl 1.4301

Anode:

Graphit

Dauer:

7,03 h

Temperatur:

36 °C

20 Ladungsmenge:

3,5 F

Stromstärke:

5 A

Umsatz:

>99 %

Ausbeuten der Wertprodukte:

2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol: 24 %

25 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd: 42 %

2-Phenylglyoxal dimethylacetal: 0 %

Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-essigsäuremethylester: 0 %

Gesamt: 66 %

30

Beispiel 2:

Ansatz:

450 g Acetophenon

30 g Kaliumiodid

35

2460 g Methanol

Fe(III): 5 ppm

Kathode:

Graphit

Anode:

Graphit

Dauer:

7,03 h

40 Temperatur:

36°C

Ladungsmenge:

3,5 F

Stromstärke:

5 A

Umsatz:

84 %

45 Ausbeuten der Wertprodukte:

2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol: 15 %

9

2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd:	24 %
2-Phenylglyoxal dimethylacetal:	8 %
Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-essigsäuremethylester:	3 %
5 Gesamt:	50 %

Beispiel 3 (4118/98-176):

10 Ansatz:	450 g Acetophenon
	90 g Kaliumiodid
	2460 g Methanol
	Fe(III): 5 ppm
Kathode:	Stahl 1.4301
Anode:	Graphit
15 Dauer:	7,03 h
Temperatur:	55-58°C
Ladungsmenge:	3,5 F
Stromstärke:	5 A
Umsatz:	88 %
20 Ausbeuten der Wertprodukte:	
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol:	38 %
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd:	19%
2-Phenylglyoxal dimethylacetal:	12%
Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-	
25 essigsäuremethylester:	1%
Gesamt:	70 %

Beispiel 4:

30 Ansatz:	450 g Acetophenon
	90 g Kaliumiodid
	2460 g Methanol
	Fe(III): 5 ppm
Kathode:	Stahl 1.4301
35 Anode:	Graphit
Dauer:	10,47 h
Temperatur:	55-58°C
Strommenge:	5,5 F
Stromstärke:	5 A
40 Umsatz:	>99 %
Ausbeuten der Wertprodukte:	
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol:	39 %
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd:	0 %
2-Phenylglyoxal dimethylacetal:	3 %
45 Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-	
essigsäuremethylester:	39 %

Beispiel 5:

Ansatz:	450 g Octanal
	90 g Kaliumiodid
5	2460 g Methanol
	Fe (III): 5 ppm
Kathode:	MKUS-F04 (SGL)
Anode:	Graphitfilz RVG 2003, 6 mm (Deutsche Carbon)
10 Dauer:	3,76 h
Temperatur:	55-58°C
Strommenge:	2 F
Stromstärke:	5 A
Umsatz:	>99 %
15 Ausbeute:	37 % α -Hydroxyoctan- aldimethylacetal

Beispiel 6:

20 Ansatz:	450 g Octanal
	90 g Kaliumiodid
	2460 g Methanol
	Fe (III): 5 ppm
Kathode:	MKUS-F04 (SGL)
25 Anode:	Graphitfilz RVG 2003, 6 mm (Deutsche Carbon)
Dauer:	3,76 h
Temperatur:	55-58°C
Strommenge:	2 F
30 Stromstärke:	5 A
Umsatz:	97 %
Ausbeute:	45 % α -Hydroxyoctan- aldimethylacetal

35 Beispiel 7:

Ansatz:	450 g Methylglyoxal- dimethylacetal
	45 g Kaliumiodid
40	2505 g Methanol
	0,11 g NiSO ₄
Kathode:	Graphit
Anode:	Graphit
Dauer:	5 h
45 Temperatur:	30 °C
Stromstärke:	5 A
Umsatz:	52%

Selektivität: 59,4%
Ausbeute an 2,2,3,3-Tetramethoxypropanol: 31 %

Vergleichsbeispiel 1:

5

Ansatz: 450 g Acetophenon
30 g Kaliumiodid
2460 g Methanol
Kathode: Stahl 1.4301
10 Anode: Graphit
Dauer: 7,03 h
Temperatur: 36°C
Ladungsmenge: 3,5 F
Stromstärke: 5 A
15 Umsatz: 98 %
Ausbeuten der Wertprodukte:
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol: 19 %
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd: 12 %
2-Phenylglyoxal dimethylacetal: 5 %
20 Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-
essigsäuremethylester: 9 %
Gesamt: 45 %

Vergleichsbeispiel 2:

25

Ansatz: 450 g Acetophenon
30 g Kaliumiodid
2460 g Methanol
Kathode: Graphit
30 Anode: Graphit
Dauer: 7,03 h
Temperatur: 36 °C
Ladungsmenge: 3,5 F
Stromstärke: 5 A
35 Umsatz: 95%
Ausbeuten der Wertprodukte:
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-ethanol: 7 %
2-Phenyl-2.2-dimethoxy-acetaldehyd: 25 %
2-Phenylglyoxal dimethylacetal: 3 %
40 Phenylglyoxylsäuremethylorthoester und 2-Phenyl-2.2-dimethoxy-
essigsäuremethylester: 1 %
Gesamt: 36%

Vergleichsbeispiel 3:

45

Ansatz: 450 g Octanal
90 g Kaliumiodid

12

	Kathode:	2460 g Methanol
	Anode:	Graphit
	Dauer:	3,76 h
5	Temperatur:	55-58°C
	Strommenge:	2 F
	Stromstärke:	5 A
	Umsatz:	>99 %
	Ausbeute:	30 %
10	Vergleichsbeispiel 4:	
	Ansatz:	450 g Octanal
		90 g Kaliumiodid
15		2460 g Methanol
	Kathode:	Graphit
	Anode:	Graphit
	Dauer:	3,76 h
	Temperatur:	26-28°C
20	Strommenge:	2 F
	Stromstärke:	5 A
	Umsatz:	>99 %
	Ausbeute:	40 %
25	Vergleichbeispiel 7:	
	Ansatz:	450 g Methylglyoxal-
		dimethylacetal
		45 g Kaliumiodid
30		2505 g Methanol
	Kathode:	Graphit
	Anode:	Graphit
	Dauer:	5 h
	Temperatur:	30 °C
35	Stromstärke:	5 A
	Umsatz:	>99%
	Selektivität:	24,6%
	Ausbeute:	2,2,3,3-Tetramethoxypropanol
40		24,6%

45

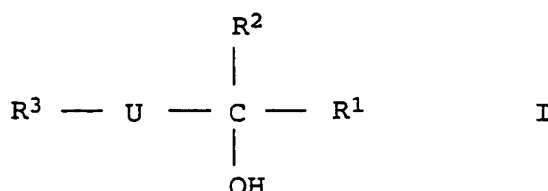
BASF AKTIENGESELLSCHAFT 990433 0.2. 0030/30334 DE

Verfahren zur Herstellung von in α -Stellung oxidierten Carbonylverbindungen

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

10



15

in der R^1 , R^2 , R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_2 - bis C_{20} -Alkynyl, C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, C_4 - bis C_{20} -Cycloalkyl-alkyl, C_1 - bis C_{20} -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C_2 - bis C_8 -Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiertes Aryl oder C_7 - bis C_{20} -Arylalkyl, oder R^1 und R^2 oder R^3 gemeinsam eine gegebenenfalls durch C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy und/oder Halogen ein- bis zweifach substituierte C_2 - bis C_9 -Alkandiyrest, in der 1 oder 2 Methylgruppen auch durch eine Einheit ($\text{CH}=\text{CH}$) ersetzt sein kann, bedeutet und R^3 zusätzlich eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel

30 II



ableitet, in der R^4 für C_1 - bis C_6 -Alkyl steht, bedeutet und

35

U eine acetalisierte Carbonylgruppe, in der sich die Alkoxygruppen von einem Alkohol der allgemeinen Formel II ableiten oder

eine Verbindung der allgemeinen Formel III

40



in der R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und R^3 ausschließlich gegebenenfalls C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_1 - bis C_8 -Alkoxy, Halogen, C_1 - bis C_4 -Halogenalkyl, C_1 - bis C_4 -Halogenalkoxy,

45

Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl ist

5 V eine Carbonylgruppe bedeutet oder die gleiche Bedeutung wie U in Formel I hat und

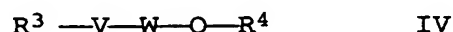
W die gleiche Bedeutung wie V hat, mit der Maßgabe, daß eine der Gruppen V oder W eine Carbonylgruppe und die andere Gruppe eine acetalisierte Carbonylgruppe bedeutet

10

oder

eine Verbindung der allgemeinen Formel IV

15

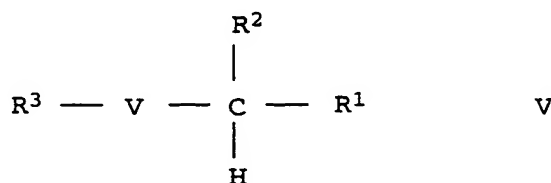


in der R⁴ die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, V und W die gleiche Bedeutung wie in Formel II haben und R³ die gleiche Bedeutung wie in Formel III hat,

20

indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel V

25



30 in der V, R¹, R² und R³ die gleiche Bedeutung wie in Formel I bzw. III haben, mit der Maßgabe, daß

- für den Fall, daß Verbindungen der Formel III gewünscht werden, nur solche Verbindungen Va eingesetzt werden, in denen

35

R¹ ausschließlich Wasserstoff bedeutet und

R³ ausschließlich gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl und

40

- für den Fall, daß Verbindungen der Formel IV gewünscht werden, nur solche Verbindungen Vb eingesetzt werden, in denen

45

R¹ und R² ausschließlich Wasserstoff bedeuten,

5 R³ ausschließlich gegebenenfalls durch C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₈-Alkoxy, Halogen, C₁- bis C₄-Halogenalkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogenphenyl, Halogenphenoxy, Carboxy, C₂- bis C₈-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiertes Aryl

mit einem Alkohol der allgemeinen Formel II in Gegenwart eines
10 Hilfselektrolyten und katalytischen Mengen eines Metallsalzes (S), abgeleitet von einem Metall der 1., 2., 6. oder 8. Nebengruppe oder von Blei oder Zinn oder Rhenium, elektrochemisch umgesetzt.

15

20

25

30

35

40

45